(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 130 071 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

(51) Int Cl.[7]: **C09J 133/00**

(21) Anmeldenummer: **01102759.6**

(22) Anmeldetag: **08.02.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **25.02.2000 DE 10008842**

(71) Anmelder: **Beiersdorf Aktiengesellschaft**
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
- **Husemann, Marc, Dr.**
22605 Hamburg (DE)
- **Zöllner, Stephan, Dr.**
22043 Hamburg (DE)

(54) Polymerblends

(57) Verfahren zum Erniedrigen der Fließviskosität einer Polyacrylatmasse, dadurch gekennzeichnet, daß

a) einem Polyacrylat, einem Polyacrylatcopolymer, einem Polyacrylatgemisch oder einem Gemisch von Polyacrylaten und Polyacrylatcopolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht, welches größer als 500.000 g/mol ist,
b) ein Polyacrylat, ein Polyacrylatcopolymer, ein Polyacrylatgemisch oder ein Gemisch von Polyacrylaten und Polyacrylatcopolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 500.000 g/mol zugesetzt wird,

wobei die Komponente (b) funktionelle Gruppen besitzt, die sich durch UV-Bestrahlung vernetzen lassen.

EP 1 130 071 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der Fließviskosität von Polyacrylaten zur leichteren Verarbeitung im Extruder bei gleichzeitiger Verbesserung der klebtechnischen Eigenschaften.

[0002] Im Bereich der Haftklebemassen besteht ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. Allgemein werden Haftklebemassen für Haftklebebänder eingesetzt, wobei das Klebeband aus einem Träger und einer Haftklebemasse besteht. Der Einsatz von Klebebändern ist sehr vielfältig. Ein Anwendungsfeld ist der medizinische Bereich. In Hautpflastem besteht ein direkter Kontakt zwischen Haftklebemasse und der Haut des Patienten. Für diese Anwendungen werden besonders hohe Anforderungen an die Haftklebemasse gestellt, da Hautreizungen und allergische Reaktion zu vermeiden sind, aber vielfach bei Patienten beobachtet werden. Der direkte Kontakt der Klebemasse zur Haut kann aber auch genutzt werden, z.B. durch die Implementierung von Wirkstoffen in der Haftklebemasse. Der Wirkstoff wird dann langsam über die Haut in den Patienten übertragen.

[0003] Ein weiterer großer Bereich sind die Anwendungen im industriellen Sektor. Beispielsweise werden doppelseitige Klebebänder zur Verklebung von Zierleisten in Automobilen, zur Verklebung von Elektronik-Chips oder zur Display-Verklebung in Handys genutzt. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylathaftklebemassen bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese aber auch hohen Anforderungen im Bereich Scherfestigkeit gerecht werden. Dies wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht und anschließender effizienter Vernetzung erreicht.

[0004] Neben der fortlaufenden Optimierung der Haftklebemassen werden aber auch die Auftragsverfahren für die Beschichtung der Träger optimiert. Durch den entstehenden Kostendruck verdrängen die Heißschmelzbeschichtungen (Hotmeltbeschichtungen) zunehmend die traditionellen Lösungsmittelbeschichtungsverfahren.

[0005] Bereits in den 70er Jahren wurden die ersten Acrylat-Schmelzhaftkleber in Patenten beschrieben. In den Schriften NL 66 06 711 und NL 70 09 629 wird zum ersten Mal der Einsatz von Polyacrylaten bzw. Poylacrylaten und Polymethacrylaten als Haftschmelzkleber in Haftklebebändem beschrieben. Verarbeitet wurden zumeist relativ unpolare Polyacrylate mit geringem Acrylsäureanteil und niedriger Fließviskosität. Durch eine effiziente Vernetzung auf dem Träger wurde versucht, die Problematik der Herstellung von hochscherfesten Klebemassen aus Acrylat-Hotmelts zu lösen. In der DE 27 43 979 A1 wurden z.B. Benzoinacrylate als Comonomer in den Acrylathotmelt einpolymerisiert und nach der Beschichtung mit UV-Strahlung direkt auf dem Träger vernetzt. Ein ähnlicher Weg zur Herstellung und Verarbeitung von Acrylathotmelts wurde in der US 5,073,611 dargestellt. Hier wurden Benzophenon und Acetophenon als acrylierte Photoinitiatoren in die Acrylatpolymerkette eingebaut. Anschließend wurde mit UV-Strahlung vernetzt.

[0006] Eine weitere Methode zur effizienten Vernetzung der Acrylathaftkleber ist die Copolymerisation von Acrylaten mit elektronendrückenden Gruppen. Diese stabilisieren während der Vernetzung entstehende Radikale und erzielen somit nach der entsprechenden Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen hohe Vemetzungsgrade. Beispiele hierfür sind Tetrahydrofurylacrylate [EP 0 343 467 B1], tertiäre Amine enthaltende Monomere [WO 96/35725] und tertiäres N-Butylacrylamid als Monomer [US 5,194,455].

[0007] Zur Verringerung der Fließviskosität und Verbesserung der Verarbeitbarkeit von Haftschmelzklebem dient ebenfalls das Polymerblending mit Blockcopolymeren. Hier werden bevorzugt SIS- und SBS-Systeme (SIS: Styrol-Isopren-Styrol-Copolymere; SBS: Styrol-Butadien-Styrol-Copolymere) eingesetzt. In der WO 95/19393 wurde z. B. die Blendung solcher Blockcopolymere mit Polyacrylaten beschrieben, einhergehend mit einer Erhöhung der Klebrigkeit dieser Haftkleber.

[0008] Hingegen ist bisher noch nicht gelungen, hochmolekulare und hochpolare Acrylathotmelts im Extruder ohne Molekulargewichtsabbau zu verarbeiten, um nach der Extrusionsbeschichtung eine hochscherfeste Masse zu erhalten.

[0009] Die hohe Kohäsion von Polyacrylaten, die für Klebemassen verwendet werden, kann durch den hohen Anteil polarer Komponenten erklärt werden. Das durchschnittliche Molekulargewicht der Klebemassen liegt bei 1.000.000 g/mol. Durch die hohe Anzahl polarer Anteile ergibt sich eine hohe Fließviskosität, die die Verarbeitung im Extruder und die anschließende Beschichtung eines Trägers mit diesem Polymer erschwert. Bei hohen Temperaturen nimmt die Fließviskosität zwar wieder ab, bei zu hohen Temperaturen kommt es jedoch zu Schädigungen des Polymers. Dieser Prozeß führt zu einer unerwünschten Verschlechterung der Klebeeigenschaften des Produktes.

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, wonach die Fließviskosität von Haftschmelzklebem bei gleichzeitiger Verbesserung des Klebeeigenschaftenprofils verringert werden kann. Die Verarbeitbarkeit der Haftschmelzkleber, insbesondere für den Hotmelt-Prozeß und im Extruder, soll dadurch optimiert werden. Weiterhin soll es möglich sein, die Polymermischung nach der Verarbeitung zu vemetzen.

[0011] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, wie es im Hauptanspruch dargestellt ist. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen dieses Verfahrens sowie die Anwendung der mit diesem Verfahren verarbeiteten Polyacrylate.

[0012] Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Erniedrigen der Fließviskosität einer Polyacrylatmasse, in welchem

a) einem Polyacrylat, einem Polyacrylatcopolymer, einem Polyacrylatgemisch oder einem Gemisch von Polyacrylaten und Polyacrylatcopolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht, welches größer als 500.000 g/mol ist,
b) ein Polyacrylat, ein Polyacrylatcopolymer, ein Polyacrylatgemisch oder ein Gemisch von Polyacrylaten und Polyacrylatcopolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 500.000 g/mol zugesetzt wird,

wobei die Komponente (b) funktionelle Gruppen besitzt, die sich durch UV-Bestrahlung vernetzen lassen.

[0013] Besonders vorteilhaft sind für dieses Verfahren eine Komponente (a) mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500.000 und 4.000.000 g/mol und/oder eine Komponente (b) mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 200.000 und 400.000 g/mol.

[0014] Eine Weiterentwicklung liegt darin, daß in Anschluß an dieses Verfahren zunächst durch ultraviolette Bestrahlung die Komponente (b) vorvemetzt wird und in einem folgenden Schritt eine Vernetzung der bereits vorvemetzten Komponente (b) mit der Komponente (a) erzielt wird.

[0015] Vorteilhaft ist es, wenn die Vernetzung der Komponente (b) mit der Komponente (a) durch Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

[0016] Es bietet sich an, daß als Komponente (a) Polyacrylatcopolymere aus den folgenden Monomeren

a1) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOR_2),$$

wobei R_1 = H oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 - 20 C-Atomen ist, zu 75 - 100 Gew.-%, insbesondere 86 - 90 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (a),
a2) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOH),$$

wobei R_1 = H oder CH_3,
zu 0 - 10 Gew.-%, insbesondere 4 - 6 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (a),
a3) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, zu 0 - 15 Gew.-%, insbesondere 6 - 8 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (a),

zu 60 - 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eingesetzt werden.

[0017] Sehr gut verläuft das Verfahren, wenn als Komponente (b) zumindest ein Acrylatcopolymer mit einpolymerisiertem Photoinitiator zu 1 - 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eingesetzt wird.

[0018] In hervorragender Weise werden als Komponente (b) Copolymere der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

b1) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOR_2),$$

wobei R_1 = H oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 - 20 C-Atomen ist, zu 70 - 99,99 Gew.-%, insbesondere zu 73 - 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),
b2) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOH),$$

wobei R_1 = H oder CH_3,
zu 0 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),
b3) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen
zu 0 - 15 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),
b4) durch olefinische Doppelbindungen funktionalisierter Photoinitiator
zu 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere zu 0,1 - 2 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),

zu 1 - 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung.

[0019] Weiterhin wird eine besonders vorteilhafte Variante des Verfahrens durch eine Vorgehensweise wiedergegeben, bei der die Polymerisation der Monomeren zum Gemisch der Polyacrylate in Gegenwart der Komponente (b) stattfindet.

[0020] Das nach einem dieser Verfahren hergestellte Polyacrylat kann hervorragend als Haftklebemasse verwendet werden. Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Gewebe und Gewebefolien sowie gegebenenfalls Trennpapier verwenden. Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

[0021] Die dargestellte Erfindung ist sehr gut geeignet, die beschriebenen Aufgaben zu lösen. Es wird eine Polymermischung vorgestellt, deren Fließviskosität, verglichen mit derjenigen der zugrunde liegenden Haftklebemasse, deutlich herabgesetzt, deren Klebeeigenschaften jedoch gleichzeitig verbessert wurden, indem zwei Polyacrylat-Komponenten unterschiedlichen mittleren Molekulargewichtes miteinander vermischt werden.

[0022] Das höhermolekulare Polyacrylat kann z.B. jedes Polymer sein, welches Klebeigenschaften entsprechend dem Handbook of Pressure-sensitive Adhesives, p. 172, §1, 1989 aufweist. Mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.000.000 g/mol weisen diese Klebemassen eine hohe Viskosität auf. Für das beschriebene Verfahren eignen sich Polyacrylate mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500.000 und 2.000.000 g/mol besonders gut.

[0023] Verringert werden kann die Viskosität durch die Zugabe einer niederviskosen Komponente, die im Verarbeitungsschritt als Gleitmittel dient, aber anschließend auf dem Träger vernetzt werden kann. Dazu lassen sich gut Acrylatcopolymere verwenden, in die ein Photoinitiator einpolymerisiert ist und die daher durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht für eine Vemetzungsreaktion aktiviert werden können. Als Photoinitiatoren können hierbei dem Fachmann die hierfür einschlägig bekannten Verbindungen verwendet werden, folgende Photoinitiatoren seien hier beispielhaft dargestellt, ohne sich damit beschränken zu wollen:
Benzophenone, Acrylierte oder methacrylierte Benzophenone, Benzophenon-Derivate, Thioxanthone, Benzilketale, α-Hydroxyalkylphenone, α-Aminoalkylphenone, Titanocene, Campherchinone, Trichloromethyltriazine und Thioxanthene.

[0024] Als entsprechend UV-aktivierbare Polymere lassen sich mit einer hohen Effizienz einige kommerziell erhältliche Produkte verwenden, die als Polymerblendingkomponenten technisch eingesetzt werden. Beispiele hierfür geben die acResins A 203 UV ® und A 258 UV ® [BASF AG]. Diese Polyacrylate haben ein Molekulargewicht von rund 300.000 g/mol und sind durch einen Photoinitiator UV-vemetzbar. Durch geringe polare Anteile und ein relativ niedriges Molekulargewicht besitzen diese Produkte eine relativ geringe Fließviskosität.

[0025] Im folgenden soll die Erfindung durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne damit die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

Testmethoden

[0026] Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebemassen zu evaluieren.

180° Klebkrafttest. (Test A)

[0027] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylat-Haftklebemasse wurde auf zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigten Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2-kg-Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen und die hierzu benötigte Kraft gemessen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.
Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Scherfestigkeit (Test B)

[0028] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20*13 mm^2 (Länge*Breite). Anschließend wurde mit konstantem Anpreßdruck das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei 70 °C wurde ein 0,5-kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt, bei Raumtemperatur ebenfalls ein 1-kg-Gewicht.
Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

Dynamisch-Mechanische Analyse DMA (Test C)

[0029] Die Messungen wurden mit dem Gerät Dynamic Stress Rheometer von Rheometrics durchgeführt. Bei 130 °C wurde der mechanische Verlustfaktor tan δ in Abhängigkeit der Frequenz in einem Intervall von 0,1 bis 100 rad/s

verfolgt. Es wurde mit paralleler Plattenanordnung gemessen.

Herstellung der Proben

Beispiel 1 (V1)

[0030] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 40 g Methylacrylat, 340 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Benzin und 133 g Aceton befüllt. Nachdem für 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Benzin Gemisch verdünnt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer auf PET-Folie mit 50 g/m^2 aufgetragen, mit Elektronenstrahlen gehärtet und anschließend klebetechnisch mit Test A, B und C ausgetestet.

Beispiel 2 (V2)

[0031] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 20 g Acrylsäure, 40 g Methylacrylat, 40 g N-tert.-Butylacrylsäureamid und 296 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittelmengen wurden beibehalten.

Beispiel 3 (V3)

[0032] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 20 g Acrylsäure, 4 g Maleinsäureanhydrid, 188 g n-Butylacrylat und 188 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittelmengen wurden beibehalten.

Beispiel 4 (V4)

[0033] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 40 g Methylacrylat, 28 g Hydroxyethylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylsäureamid und 312 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittelmengen wurden beibehalten.

Beispiel 5 (B1)

[0034] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 1.000 g Polymermasse V1 (50 % in Aceton/Benzin), mit 88,2 g acResin A 203 UV ® [BASF AG] und mit 592,4 g Toluol befüllt. Anschließend wurde auf 100 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Polymer-Polymer-Blend wurde auf PET Folie mit 50 g/m^2 aufgetragen, mit UV-Licht und Elektronenstrahlen gehärtet und letztendlich nach Test A, B und C klebetechnisch ausgetestet.

Beispiel 6 (B2)

[0035] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 750 g V2 (50 % in Aceton/Benzin), 160,7 g acResin A 203 UV ® [BASF AG] und 628,5 g Toluol eingesetzt.

Beispiel 7 (B3)

[0036] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 750 g V3 (50 % in Aceton/Benzin), 41,6 g acResin A 203 UV ® [BASF AG] und 398,9 g Toluol eingesetzt.

Beispiel 8 (B4)

[0037] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 750 g V2 (50 % in Aceton/Benzin), 67,9 g acResin A 203 UV ® [BASF AG] und 447,6 g Toluol eingesetzt.

Beispiel 9 (B5)

[0038] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 750 g V4 (50 % in Aceton/

Benzin), 19,7 g acResin A 258 UV ® [BASF AG] und 358,0 g Toluol eingesetzt.

Beispiel 10 (B6)

[0039] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 750 g V1 (50 % in Aceton/Benzin), 80,4 g C1 und 550,0 g Toluol eingesetzt.

Beispiel 11 (B7)

[0040] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 750 g V2 (50 % in Aceton/Benzin), 160,7 g C2 und 628,5 g Toluol eingesetzt.

Beispiel 12 (B8)

[0041] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 40 g Methylacrylat, 312 g 2-Ethylhexylacrylat, 28 g Hydroxyethylacrylat, 20 g N-tert.-Butylacrylsäureamid, 21,1 g acResin A 203 UV ® [BASF AG], 122,4 g Benzin und 122,4 g Aceton befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,4 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Benzin Gemisch verdünnt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer-Polymer auf PET-Folie mit 50 g/m^2 aufgetragen, mit UV und ESH gehärtet und letztendlich klebetechnisch mit Test A und B ausgetestet.

Beispiel 13 (B9)

[0042] Es wurde analog Beispiel 12 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 20 g Acrylsäure, 5 g Maleinsäureanhydrid, 188 g n-Butylacrylat, 188 g 2-Ethylhexylacrylat, 44,4 g acResin A 203 UV ® [BASF AG], 111,1 g Benzin und 111,1 g Aceton eingesetzt.

Beispiel 14 (B10)

[0043] Es wurde analog Beispiel 12 vorgegangen. Zum Polymer-Polymer-Blending wurden 20 g Acrylsäure, 40 g Methylacrylat, 340 g 2-Ethylhexylacrylat, 70,6 g acResin A 203 UV ® [BASF AG], 97,7 g Benzin und 97,7 g Aceton eingesetzt.

Beispiel 15 (C1)

[0044] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 18 g Acrylsäure, 40 g n-tert.-Butylacrylamid, 340 g 2-Ethylhexylacrylat und 2 g acryliertem Benzophenon Ebecryl P36 ® [UCB], 16 g Isopropanol, 133 g Benzin und 133 g Aceton befüllt. Nachdem für 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g 2,2'-Azobis(2-methyibutyronitril) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Benzin Gemisch und 9 g Isopropanol verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.
Die GPC-Messung (Gelchromatographie) ergab ein mittleres Molekulargewicht von 280.000 g/mol.

Beispiel 16 (C2)

[0045] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 14 g Acrylsäure, 160 g n-Butylacrylat, 160 g 2-Ethylhexylacrylat, 64 g Methylacrylat und 2 g Benzoinacrylat, 16 g Isopropanol, 133 g Benzin und 133 g Aceton befüllt. Nachdem für 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,4 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Benzin Gemisch und 9 g Isopropanol verdünnt. Nach 22 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.
Die GPC-Messung ergab ein mittleres Molekulargewicht von 250.000 g/mol.

Resultate

[0046] Der erste Bestandteil dieser Erfindung umfaßt die Fließviskositätserniedrigung durch Mischen ("Blenden") mit einem niederviskosen Polyacrylat (acResin A 203 UV ® oder A 258 UV ® [BASF AG]), das durch UV-Vernetzung gehärtet werden kann. Zunächst wurden verschiedene Haftklebemassen auf Polyacrylat-Basis hergestellt. Die Comonomerzusammensetzung dieser Polyacrylate war sehr verschieden. Ein typisches Polymer enthielt 70 - 94 % unpolare Monomere, wie 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA), n-Butylacrylat (n-BuA) und/oder längerkettige Alkylacrylate, 5 - 25 % polare Anteile, wie Methylacrylat (MA), Acrylsäure (AS) oder Hydroxyethylacrylat (HEA) und 0 - 10 % N-tert.-Butylacrylsäureamid (NTBAM). Folgende Monomerzusammensetzungen wurden in Lösung konventionell radikalisch mit 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) polymerisiert und als Referenz für die Polymere klebtechnisch ausgeprüft (Tabelle 1):

Tabelle 1

Beispiel	AS [%]	MA [%]	HEA [%]	NTBAM [%]	EHA [%]	BuA [%]	MSA [%]
V1	5	10	0	0	85	0	0
V2	5	10	0	10	74	0	1
V3	5	0	0	0	47	47	1
V4	0	10	7	5	78	0	0

[0047] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurden alle Klebemassen mit 50 g/m^2 auf Polyesterfolie beschichtet und anschließend mit Elektronenstrahlen vernetzt.

Tabelle 2

Beispiel	SSZ 10 N [min] (Test B)	SSZ 5 N 70 °C [min] (Test B)	KK-Stahl [N/cm] (Test A)	KK-PE [N/cm] (Test A)
V1	10000	8339	4.5	1.2
V2	10000	10000	4.6	1.1
V3	10000	1254	5.2	1.4
V4	7849	2418	4.7	1.2
SSZ: Scherstandzeiten KK: Klebkraft				

[0048] Die in Tabelle 2 aufgelisteten Beispiele V1 - V4 zeigen, daß alle gewählten Ausgangsmassen scherfest sind. Das mittlere Molekulargewicht der Klebemassen V1 - V4 liegt bei jeweils 1.000.000 g/mol.

[0049] Im folgenden wurden einige Polymere der Ausgangsverbindungen V1 - V4 mit unterschiedlichen Anteilen acResin A 203 UV ® und A 258 UV ® [BASF AG] gemischt und anschließend die Fließviskosität durch DMA-Messung gemessen. Für die ersten orientierenden Untersuchungen wurden Polymerblends bei 100 °C in Toluol unter Rühren in einem 2-L Glasreaktor hergestellt. In Tabelle 3 sind die Abmischungen aufgelistet:

Tabelle 3

Blends	V [%]	acResin A 203 UV ® [%]	acResin A 258 UV ® [%]
B1	V1 85%	15%	
B2	V2 70 %	30%	
B3	V3 90%	10%	
B4	V2 85%	15%	
B5	V4 95 %		5%

[0050] Anschließend wurde die Fließviskosität der Polymerblends B1 - B5 durch DMA-Messung gemessen und mit den ursprünglichen Polymeren V1 - V4 verglichen. Die Fließviskosität wurde durch DMA-Messung in einem Frequenzintervall von 0,1 bis 100 rad/s vermessen. Dabei wurde eine Meßtemperatur von 130 °C gewählt, da im Hotmelt-Verfahren hohe Temperaturen zur Beschichtung der Träger angewendet werden. Die Ergebnisse sind in den Figuren

1 - 5 gezeigt.

Figur 1	Fließviskosität des Blendes B1 und des Polyacrylates V1 bei 130 °C in einem Frequenzintervall zwischen 0,1 und 100 rad/s
Figur 2	Fließviskosität des Blendes B5 und des Polyacrylates V4 bei 130 °C in einem Frequenzintervall zwischen 0,1 und 100 rad/s
Figur 3	Fließviskosität des Blendes B4 und des Polyacrylates V2 bei 130 °C in einem Frequenzintervall zwischen 0,1 und 100 rad/s
Figur 4	Fließviskosität des Blendes B2 und des Polyacrylates V2 bei 130 °C in einem Frequenzintervall zwischen 0,1 und 100 rad/s
Figur 5	Fließviskosität des Blendes B3 und des Polyacrylates V3 bei 130 °C in einem Frequenzintervall zwischen 0,1 und 100 rad/s

[0051] Der Vergleich der Fließviskositäten (Abbildung 1 - 5) zeigt, daß durch das Polymerblending mit acResins A 203 UV ® und A 258 UV ® [BASF AG] die Fließviskosität herabgesetzt wird. Der Effekt ist für den 5%igen Zusatz gering, wird aber immer größer mit Zunahme des niedermolekularen Anteils. Bei 30 % Zusatz (s. Blend 2) verringert sich die Fließviskosität bei 1 rad/s nahezu um den Faktor 10. Blend 2 besitzt ebenfalls in Lösung eine extrem geringe Fließviskosität. Im Aufkonzentrationsschritt und in der anschließenden Beschichtung werden die Vorteile deutlich: B2 benötigt zur Aufkonzentration im Extruder eine bedeutend niedrigere Heiztemperatur im Vergleich zu V2. Um den gleichen Durchsatz zu erreichen, wird eine um 20 °C geringere Aufkonzentrationstemperatur benötigt. Weiterhin läßt sich bei der gleichen Temperatur für den Blend B2 ein um 20 % höherer Durchsatz erzielen. Der Blend wird also thermisch nicht so stark belastet und die Schädigung des Polymers kann verringert werden.

[0052] Neben der Verringerung der Fließviskosität sind auch die klebtechnischen Eigenschaften von Interesse. Üblicherweise verschlechtern sich diese durch die Zugabe von Weichmachem. Insbesondere die Scherfestigkeit der Klebemasse nimmt deutlich ab.

[0053] Zur genaueren Prüfung wurden weitere niedermolekulare UV-vemetzende Poylacrylate hergestellt. In der DE 27 43 979 A1 wurde über den Einfluß von copolymerisiertem Benzoinacrylat auf die UV-Vemetzung von Polyacrylaten berichtet. In Analogie hierzu wurden zwei Polyacrylate mit folgender Zusammensetzung polymerisiert (Tabelle 4):

Tabelle 4

Beispiel	AS [%]	MA [%]	NTBAM [%]	EHA [%]	Photoinitiator [%]	BuA [%]	M_w [g/mol]
C1	4.5	0	10	85	0.5 A	0	280000
C2	3.5	16	0	40	0.5 B	40	250000
A = acryliertes Benzophenon Ebecryl P 36 ® [UCB]; B = acryliertes Benzoinacrylat							

[0054] Durch Zusatz von Isopropanol als Regler in der freien radikalischen Polymerisation wurde das mittlere Molekulargewicht auf unter 300.000 g/mol herabgesetzt.
Anschließend wurden die Massen V1 und V2 mit den derart hergestelten UV-härtbaren Polyacrylaten gemischt (s. Tabelle 6):

Tabelle 6

Blends	V [%]	C1 [%]	C2 [%]
B6	V1 85 %	15%	
B7	V2 70%		30%

[0055] Anschließend wurden die Blends B1 - B7 im Hinblick auf die Klebeeigenschaften ausgetestet. Zur Vernetzung wurden die Blends mit UV-Licht bestrahlt und anschließend durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen nachgehärtet. Durch die UV-Bestrahlung werden die acResins A 203 UV ® bzw. A 258 UV ® [BASF AG] oder C1 bzw. C2 aktiviert, und die relativ niedermolekularen Polymere reagieren miteinander, um längerkettige Polymere zu bilden. Anschließend wird der Polymerblend noch mit Elektronenstrahlen nachgehärtet. Die Elektronenstrahlhärtung (ESH) erzeugt bevorzugt Radikale an den langen Polymerketten und bildet ein zweites Netzwerk aus. Somit wird durch die ESH das UV-Netzwerk nochmals in ein größeres Netzwerk eingebaut. Der umgekehrte Prozeß funktioniert aber ebenfalls - nur mit einer schlechteren Effizienz.

[0056] Daß der Prozeß der UV-Vemetzung mit anschließender ESH sehr effektiv verläuft, zeigen die Ergebnisse der klebtechnischen Ausprüfungen in Tabelle 7:

Tabelle 7

Blend	SSZ 10 N RT [min]	SSZ 5 N 70 °C [min]	KK-Stahl [N/cm]	KK-PE [N/cm]
B1	+10000	+10000	5.8	1.9
B2	+10000	+10000	6.1	2.0
B3	+10000	2341	6.5	2.5
B4	+10000	+10000	4.9	1.5
B5	+10000	4837	4.8	1.1
B6	+10000	+10000	5.6	1.8
B7	+10000	+10000	5.9	2.0

[0057] Blend B1 zeigt im Vergleich zur nicht-geblendeten Basismasse ein ähnliche Scherfestigkeit. In beiden Schertesten werden Scherstandzeiten größer 10.000 Minuten erreicht. Beim Vergleich der Klebkräfte zeigt sich, daß durch den niedermolekularen Anteil des acResins die Klebkraft auf Stahl und PE deutlich ansteigt. Somit erhält man neben der Verringerung der Fließviskosität auch eine Verbesserung der Klebkräfte bei gleichbleibendem Niveau in der Scherfestigkeit. Der Vergleich mit den Blends B2 - B5 zeigt einen ähnlichen Trend. Blend B2 hat die gleiche Scherfestigkeit wie das Ausgangspolymer V2, zeigt aber im Klebkraft-Bereich mit 6,1 N/cm auf Stahl und mit 2,0 N/cm auf PE eine deutliche Verbesserung. Das gleiche gilt für die Blends B3 und B4. Blend B5 wurde dagegen etwas stärker UV-vemetzt. Als Resultat blieben die Klebkräfte auf gleichem Niveau, dagegen wurde aber eine Verbesserung in den Scherstandzeiten gemessen. Für Blend 6 und 7 wurden ähnliche Ergebnisse wie bei Blend 1 und 2 gefunden. Offensichtlich ist das Prinzip des Polymerblendings mit einer UV-vernetzenden Acrylatklebemasse nicht vom UV-Photoinitiator abhängig.

[0058] Zusammenfassend wird durch die Zugabe des acResins A 203 UV oder A 258 UV (je nach Menge) oder eines entsprechenden UV-vemetzbaren Acrylat-Copolymer mit einem niedrigen mittleren Molekulargewicht (< 500.000 g/mol) deutlich die Fließviskosität herabgesetzt. Durch den Grad der Härtung können die klebtechnischen Eigenschaften eingestellt werden. Bei mittlerer UV-Härtung bleiben die Scherstandzeiten auf gleichem Niveau, und die Klebkräfte steigen an. Dagegen wird bei starker UV-Vernetzung eine verbesserte Kohäsion aufgebaut, und die Klebkräfte verbleiben auf dem gleichen Niveau.

[0059] Im zweiten Teil dieser Erfindung werden unterschiedliche Mischkonzepte für das Polymer-Polymer-Blending untersucht.

1) Üblicherweise werden die acResins A 258 UV oder A 203 UV in Toluol gelöst und bei 100 °C mit der Referenz-Acrylathaftklebemasse unter Rühren in einem Reaktor gemischt. Nach etwa 1 h Rührzeit waren die Lösungen transparent und die Polymerblends wurden im konventionellen Lösungsmittelaufstrichverfahren auf einen Träger aufgetragen.

2) Das zweite Konzept umfaßt das Blending durch Polymerisation in Gegenwart der acResins A 203 UV oder A 258 UV. Hierfür wurde die radikalische Polymerisation mit Acrylaten in Lösung in Gegenwart der acResins durchgeführt. Die regelnde Wirkung der acResins ist sehr gering, so daß mit einem Gemisch aus Lösungsmittel und acResin die Polymerisation durchgeführt wurde. Der Vergleich mit dem konventionellen Blending in Toluol zeigte, daß für Mengen bis zu 10 % acResin die gleiche Klebeperformance erreicht wurde.

Tabelle 8

Blends	Zusammensetzung	SSZ 10 N RT [min]	SSZ 5 N 70 °C [min]	KK-Stahl [N/cm]	KK-PE [N/cm]
B11	V4 +5 % A 203 UV	+10000	+10000	4.9	1.0
B12	V3 + 10% A 203 UV	+10000	2143	6.3	2.6
B13	V1 + 15 % A 203 UV	7524	2975	5.1	1.6

Vergleicht man z.B. Blend B9, hergestellt durch in-situ-Polymerisation in Gegenwart von 10 % acResin A 203 UV ® [BASF AG] mit Blend B3, hergestellt durch Mischen in 100 °C heißem Toluol, so erhält man nahezu das

gleiche klebtechnische Eigenschaftsprofil. Das gleiche gilt für Polymer Blend B6 im Vergleich mit B4. Dagegen verliert der Blend B13 gegenüber B1 deutlich an Performance. Die Scherstandzeiten werden deutlich kürzer, und auch das Klebkraftniveau sinkt ab. Eine Erklärung ist sicherlich, daß zu große Mengen die Molekulargewichtsverteilung des Basispolymers zu stark verändern und somit auch die Eigenschaften des hergestellten Blends variieren.

3) Als letzte Alternative wurde der Inline-Prozeß untersucht, d.h. der acResin wird in Schmelze in einem Extruder zur Basismasse zudosiert. Da die acResins eine relativ geringe Erweichungstemperatur besitzen, können diese schon bei 70 - 80 °C zudosiert werden. Um dieses Verfahren zu erproben, wurde der Blend B4 mit dieser Technologie hergestellt. Die gefertigten Hotmelt-Stränge waren im Vergleich zu den in heißem Toulol geblendeten Polymeren nicht ganz so homogen und transparent. Nach Beschichtung, UV- und ESH-Härtung wurde wiederum eine klebtechnische Ausprüfung durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 9 verdeutlichen, daß mit der Compoundierung im Extruder eine etwas schlechtere Klebeperformance erreicht wurde.

Tabelle 9

Blend	SSZ 10 N RT [min]	SSZ 5 N 70 °C [min]	KK-Stahl [N/cm]	KK-PE [N/cm]
B4	+10000	8363	4.8	1.6

Alle drei Techniken sind zur Herstellung von Polymerblends geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erniedrigen der Fließviskosität einer Polyacrylatmasse, **dadurch gekennzeichnet**, daß

a) einem Polyacrylat, einem Polyacrylatcopolymer, einem Polyacrylatgemisch oder einem Gemisch von Polyacrylaten und Polyacrylatcopolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht, welches größer als 500.000 g/mol ist,
b) ein Polyacrylat, ein Polyacrylatcopolymer, ein Polyacrylatgemisch oder ein Gemisch von Polyacrylaten und Polyacrylatcopolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 500.000 g/mol zugesetzt wird,

wobei die Komponente (b) funktionelle Gruppen besitzt, die sich durch UV-Bestrahlung vernetzen lassen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß
die Komponente (a) ein mittleres Molekulargewicht zwischen 500.000 und 4.000.000 g/mol und/oder die Komponente (b) ein mittleres Molekulargewicht zwischen 200.000 und 400.000 g/mol besitzt.

3. Verfahren zur Vernetzung von Polyacrylaten nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zunächst durch ultraviolette Bestrahlung die Komponente (b) vorvernetzt wird und in einem folgenden Schritt eine Vernetzung der bereits vorvernetzten Komponente (b) mit der Komponente (a) erzielt wird.

4. Verfahren nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vernetzung der Komponente (b) mit der Komponente (a) durch Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

5. Verfahren nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (a) ein Gemisch von Polyacrylaten aus den folgenden Monomeren

a1) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOR_2),$$

wobei R_1 = H oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 - 20 C-Atomen ist,
zu 75 - 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (a),
a2) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOH),$$

wobei R_1 = H oder CH_3,
zu 0 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (a),
a3) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen,
zu 0 - 15 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (a),

zu 60 - 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (a) ein Gemisch von Polyacrylaten aus den folgenden Monomeren

a1) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOR_2),$$

wobei R_1 = H oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 - 20 C-Atomen ist,
zu 86 - 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch unter Punkt a),
a2) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOH),$$

wobei R_1 = H oder CH_3,
zu 4 - 6 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch unter Punkt a),
a3) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen,
zu 6 - 8 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch unter Punkt a),

zu 60 - 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (b) zumindest ein Acrylatcopolymer mit einpolimerisiertem Photoinitiator zu 1 - 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komponente (b) Copolymere der folgenden Zusammensetzung

b1) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOR_2),$$

wobei R_1 = H oder CH_3 und R_2 eine Alkylkette mit 1 - 20 C-Atomen ist,
zu 70 - 99,99 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),
b2) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure der folgenden Formel

$$CH_2 = CH(R_1)(COOH),$$

wobei R_1 = H oder CH_3,
zu 0 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),
b3) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen zu 0 - 15 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),
b4) durch olefinische Doppelbindungen funktionalisierter Photoinitiator zu 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere zu 0,1 - 2 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b),

zu 1 - 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß

die Komponente (b4) zu 0,1 - 2 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (b), eingesetzt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines Polymergemisches nach einem der oberen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß
die Polymerisation der Monomeren zum Gemisch der Polyacrylate in Gegenwart der Komponente (b) stattfindet.

11. Verwendung des nach einem der oberen Ansprüche hergestellten Polyacrylates als Haftklebemasse.

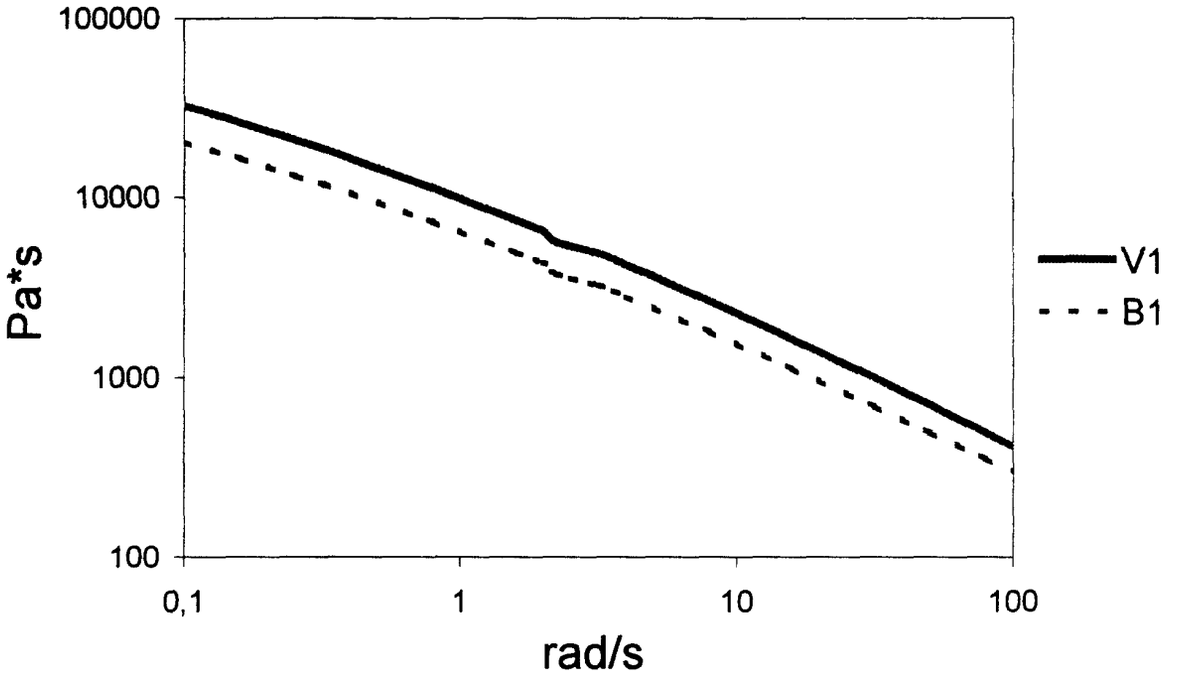

100000
10000
1000
100
Pa*s
0,1
1
10
100
rad/s
V1
B1

Fig. 1

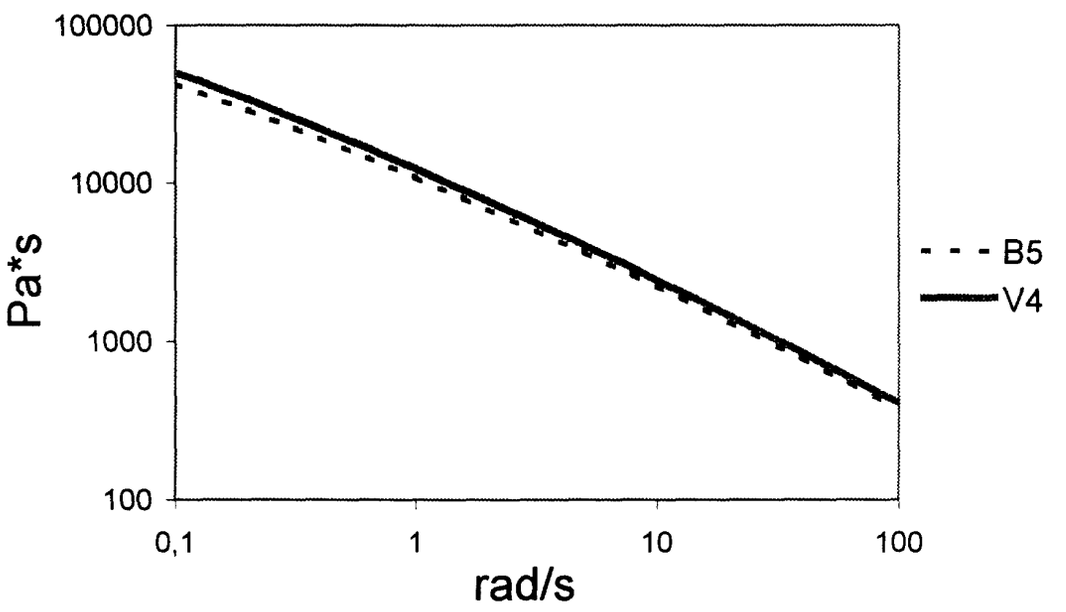

100000
10000
1000
100
Pa*s
0,1
1
10
100
rad/s
B5
V4

Fig. 2

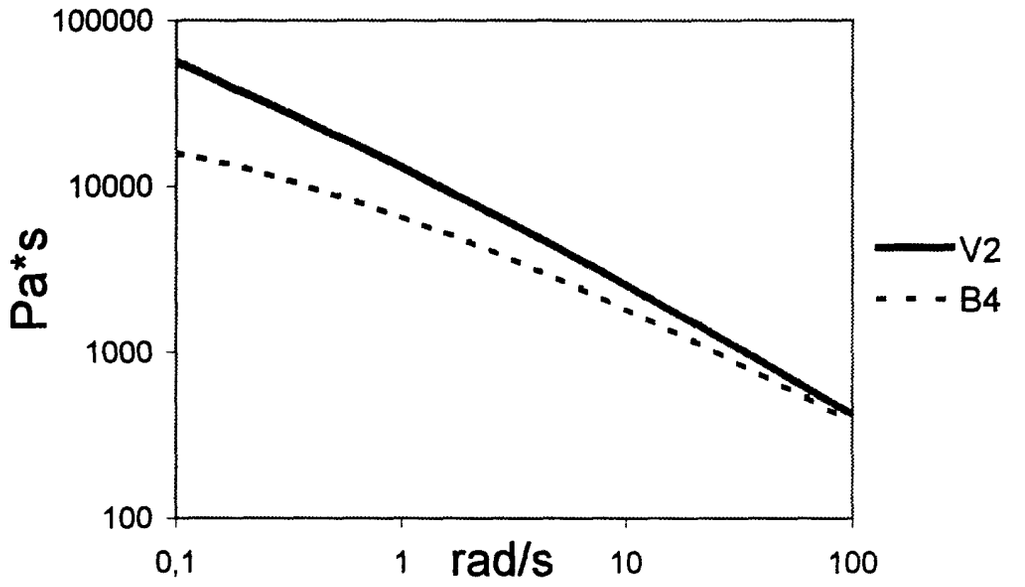

100000
10000
1000
100
Pa*s
0,1
1
rad/s
10
100
V2
B4

Fig.3

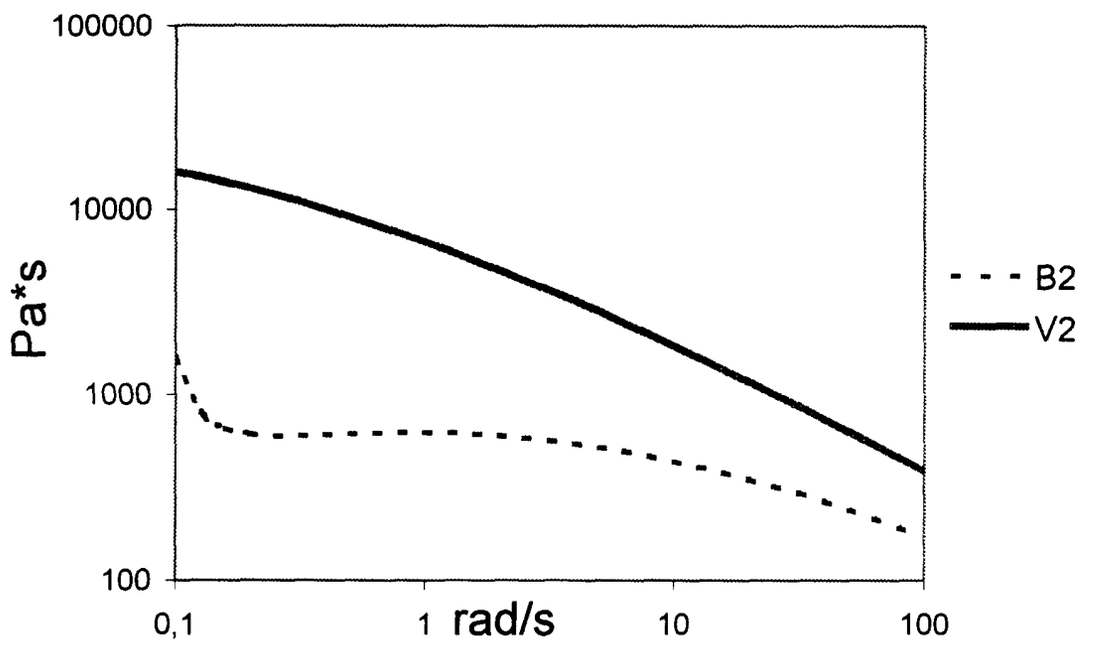

100000
10000
1000
100
Pa*s
0,1
1
rad/s
10
100
B2
V2

Fig. 4

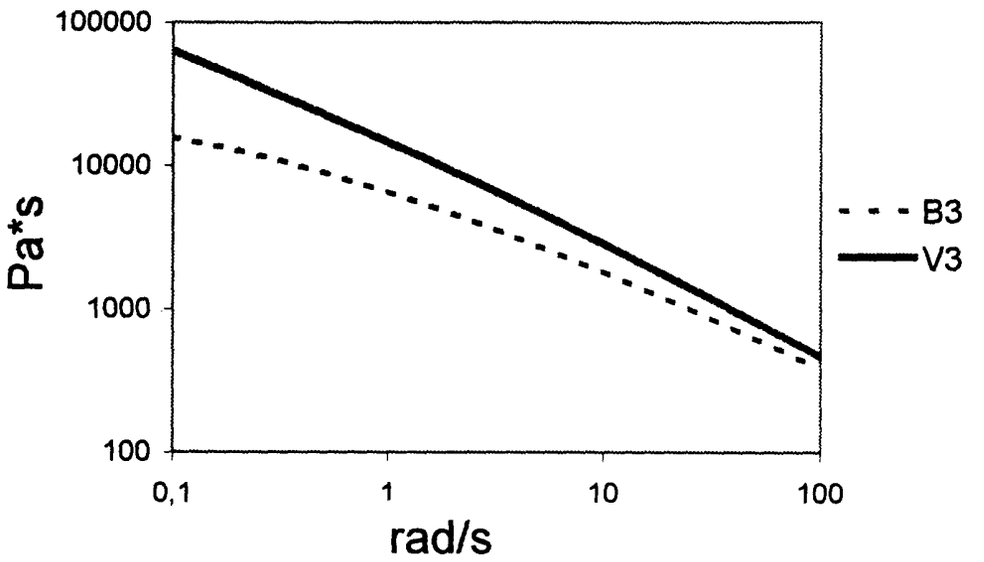


Fig. 5

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 2759

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 384 341 A (ITAGAKI MAKOTO ET AL) 24. Januar 1995 (1995-01-24) * Spalte 2, Zeile 37-45 * * Ansprüche 1,7 * ---	1-11	C09J133/00
A	EP 0 346 734 A (BASF AG) 20. Dezember 1989 (1989-12-20) * Anspruch 1 * * Seite 2, Zeile 1-5 * ---	1-11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31. August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 007879 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD), 11. Januar 2000 (2000-01-11) * Zusammenfassung * -----	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09J

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
MÜNCHEN	31. Mai 2001	Natus, G

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie,übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 01 10 2759

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-05-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5384341 A	24-01-1995	DE 69305620 D	28-11-1996
		DE 69305620 T	06-03-1997
		EP 0604949 A	06-07-1994
		JP 7173436 A	11-07-1995
EP 0346734 A	20-12-1989	DE 3820464 A	08-02-1990
		CA 1337615 A	21-11-1995
		DE 58906076 D	09-12-1993
		JP 2091110 A	30-03-1990
		US 5389699 A	14-02-1995
		US 5264533 A	23-11-1993
JP 2000007879 A	11-01-2000	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82